Phtalocyanine in wässeriger Lösung

Gekürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KLAUS BERNAUER
aus Basel

1963

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1964

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0072

Phtalocyanine in wässeriger Lösung

Gekürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KLAUS BERNAUER
aus Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1964

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Proff. Dr. S. FALLAB und Dr. H. ERLENMEYER.

Basel, den 3. Dezember 1963.

Prof. Dr. E. BAUMGARTNER
Dekan

Herrn KLAUS BERNAUER wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Dezember 1963 erlaubt, diese gekürzte Fassung seiner am 3. Dezember 1963 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*Phtalocyanine in wässeriger Lösung*»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für anorganische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

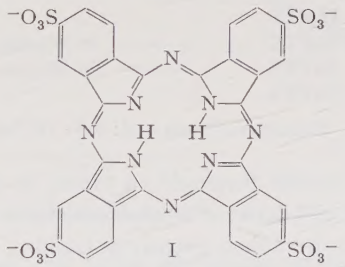
Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta,
Volumen 44, Fasciculus 5, 1961 und Volumen 45, Fasciculus 7, 1962

Phtalocyanine in wässeriger Lösung I

Makrocyclische Systeme mit vier Pyrrolringen sind in der Natur sehr weit verbreitet und haben infolge ihrer biologisch wichtigen Funktionen immer wieder das Interesse der Forschung auf sich gezogen. Solche Verbindungen können in Form ihrer Metallchelate Wirkungsgruppen von Fermenten darstellen[1]). Am häufigsten wird die Funktion des zentralen Metallions in diesen Komplexen von Magnesium oder Eisen übernommen, doch konnten auch Kupfer[2]), Mangan[3]), Vanadium[4]) und Kobalt nachgewiesen werden.

In Anbetracht der biologischen Bedeutung dieser metallionenhaltigen Ligandsysteme ist es überraschend, wie wenig wir bis heute über all die Probleme wissen, die mit der Bildung dieser Komplexe in Zusammenhang stehen[5]). So sind – um nur ein Beispiel zu nennen – zwar die Basizitäten der nicht protonierten Pyrrolstickstoffatome einiger Porphyrine in wässeriger Lösung bekannt[6]), über die Eigenschaften von Porphyrinen als Säuren dagegen wissen wir nur sehr wenig. Die Kenntnis dieser Säure-Basen-Gleichgewichte ist aber zur Bestimmung von Komplexstabilitäts-Konstanten wie auch bei Untersuchungen über den Mechanismus der Metallkomplexbildung unerlässlich.

Wir machten es uns deshalb zur Aufgabe, diesen ganzen Problemkreis an einer wasserlöslichen Modellverbindung zu studieren; als solche wählten wir vierfach sulfuriertes Phtalocyanin[8]) (I = vierwertiges Anion H_2PTS).



I

Die Ergebnisse solcher Modellversuche berechtigen zwar – auch bei sehr weitgehender Ähnlichkeit der Struktur – immer nur in beschränktem Ausmass zu Analogie-

[1]) B. Flaschenträger, Physiologische Chemie, Berlin 1951, Band I, S. 851.
[2]) H. Fischer & J. Hilger, Z. physiol. Chem. *138*, 49 (1924).
[3]) D. C. Borg & G. C. Cotzias, Nature *182*, 1667 (1958).
[4]) H. J. Bielig & E. Bayer, Liebigs Ann. Chem. *580*, 135 (1953); A. Treibs, Angew. Chem. *49*, 682 (1936).
[5]) J. N. Phillips, Rev. pure appl. Chemistry (Australia) *10*, 35 (1960).
[6]) A. Neuberger & J. J. Scott, Proc. Roy. Soc. (London) *A 213*, 307 (1952).
[7]) W. K. McEven, J. Amer. chem. Soc. *58*, 1124 (1936).
[8]) Im folgenden unter Vernachlässigung der vier negativen Ladungen der Sulfogruppen als H_2PTS abgekürzt.

schlüssen, können aber trotzdem wertvolle Hinweise für die Reaktivität der entsprechenden natürlichen Partikel im natürlichen Milieu ergeben.

Da uns für unsere Untersuchungen über das Verhalten von H_2PTS und MePTS in wässeriger Lösung die spektrophotometrische Methode am besten geeignet schien, studierten wir zunächst die Absorptionsspektren dieser Verbindungen genauer. Dabei fiel auf, dass sich diese Spektren, in wässeriger Lösung gemessen, von denjenigen der nichtsulfurierten Verbindungen in nichtwässerigem Milieu stark unterscheiden[9]). Dass diese Unterschiede aber bereits in 50-proz. Äthanol oder in wässeriger Lösung bei erhöhter Temperatur fast vollständig verschwinden, zeigt, dass die vier Sulfogruppen mit ihren negativen Ladungen, wenn überhaupt, nur von geringem Einfluss auf das für die Lichtabsorption verantwortliche π-Elektronensystem sein können (Fig. 1).

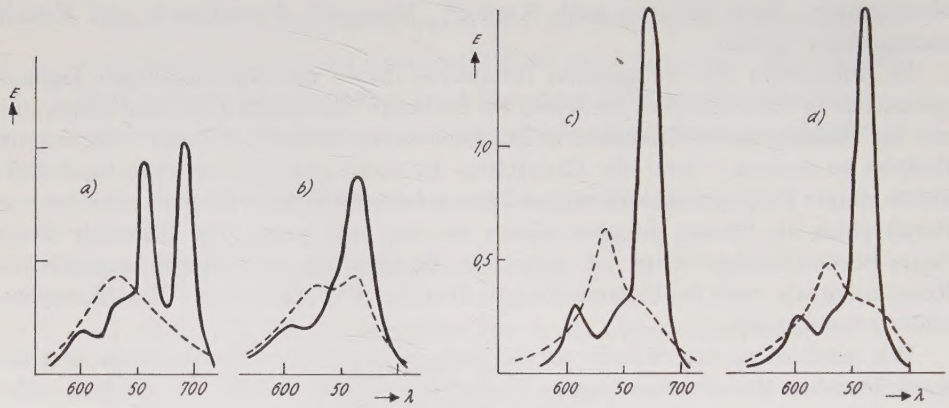


Fig. 1. *Absorptionsspektren der Phtalocyanin-tetrasulfonsäuren*

a) H_2PTS
b) CoPTS
c) ZnPTS
d) CuPTS

------ in Wasser
——— in 50-proz. Äthanol

Konzentrationen a–d: $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ M

Wir vermuteten nun, dass in Analogie zu vielen in der Literatur beschriebenen Fällen von Dimerisierung geladener Farbstoffmolekeln in wässeriger Lösung auch unsere Verbindungen, trotz der hohen negativen Ladung und der damit verbundenen elektrostatischen Abstossung, in Wasser als Dimere vorliegen.

Sheppard & Geddes[10]) zeigten auf Grund der konzentrationsabhängigen Veränderungen des Absorptionsspektrums sulfurierter Zinkphtalocyanine, dass eine solche Dimerisierung in wässeriger Lösung bei sulfurierten Phtalocyaninen ganz allgemein wahrscheinlich ist. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangen Kobayashi, Torii & Fukada[11]), von deren Versuchen wir nach Beendigung dieser Arbeit Kenntnis erhielten. Sie stellten fest, dass durch Adsorption dieser Verbindungen an makromoleku-

[9]) J. S. Anderson & R. P. Linstead, J. chem. Soc. *1938*, 1151; R. P. Linstead, *ibid. 1952*, 4846; P. E. Fielding & F. Gutmann, J. chem. Physics *26*, 411 (1957).
[10]) S. E. Sheppard & A. L. Geddes, J. Amer. chem. Soc. *68*, 1995 (1944).
[11]) H. Kobayashi, Y. Torii & N. Fukada, J. chem. Soc. Japan *81*, 694 (1960).

lare oberflächenaktive Stoffe das Gleichgewicht auf die Seite des Monomeren verschoben wird[12]).

Für unsere weiteren Untersuchungen über die Reaktivität von H_2PTS und MePTS war es nun von Bedeutung, die Stabilität dieser Assoziate in wässeriger Lösung zu kennen. Zur Bestimmung der Assoziationskonstanten wurde der molare Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge der maximalen Absorption des in wässeriger Lösung bei höherer Temperatur vorliegenden Monomeren bestimmt und gegen $-\log c_{total}$ aufgetragen, wobei c_{total} die molare Gesamtkonzentration des Farbstoffs bedeutet. Aus dem Wendepunkt der erhaltenen Kurve lässt sich direkt die Assoziationskonstante entnehmen.

Zur Bestimmung von c_{total} wurde die zur vollständigen Bildung von ZnPTS und CuPTS benötigte Metallionenkonzentration gemessen.

Die Möglichkeit einer stärkeren Assoziation, über die Stufe des Dimeren hinaus, konnte im untersuchten Konzentrationsbereich von 10^{-7}–10^{-5} Mol/l durch die Berechnung der Konzentrationsabhängigkeit des Monomeren von der Gesamtkonzentration ausgeschlossen werden. Figur 2 zeigt am Beispiel des ZnPTS, dass die Messpunkte mit den berechneten Werten (ausgezogene Kurve) gut übereinstimmen[13]).

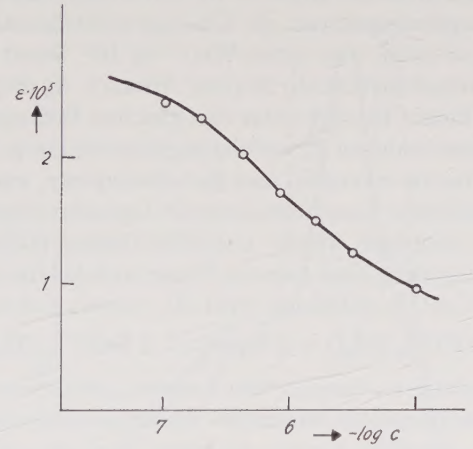


Fig. 2. *Konzentrationsabhängigkeit von E_{max} bei $ZnPTS_{monomer}$*

Auf diese Weise wurden die Dimerisierungskonstanten von H_2PTS, CuPTS, ZnPTS und CoPTS bestimmt. Zu den in der Tabelle zusammengestellten Werten ist zu bemerken, dass nur diejenigen von ZnPTS und CoPTS mit einer befriedigenden Genauigkeit ermittelt werden konnten, da nur in diesen Fällen eine Spaltung des Dimeren zu ca. 90% bei spektrophotometrisch noch messbaren Konzentrationen erreicht werden konnte. Bei H_2PTS und CuPTS betrug die messbare Spaltung maximal etwa 50–60%.

[12]) Der Einfluss der Assoziation sulfurierter Phtalocyanine auf die Absorptionsspektren wurde kürzlich auch von H. KUHN, Chimia *15*, 53; 56, Fussnote 7 (1961), erwähnt.

[13]) Eine vorläufige Untersuchung über die Reaktivität von H_2PTS in konzentrierteren Lösungen (10^{-2}) gegenüber basischen Reagenzien lässt dagegen auf eine wesentlich stärkere Assoziation schliessen.

Im Vergleich zu anderen dimeren Farbstoffionen sind die hier gefundenen Stabilitäten überraschend gross, insbesondere wenn man die hohe negative Ladung der gebildeten dimeren Partikel berücksichtigt[14]).

Dimerisierungskonstanten

	H_2PTS	CoPTS	CuPTS	ZnPTS
t °C . . .	62	58	61	58
log K . .	7 ± 0,2	5,3 ± 0,05	7,2 ± 0,2	6 ± 0,05

Dass tatsächlich alle Sulfogruppen bei den pH-Werten der untersuchten Lösungen vollständig dissoziiert vorliegen, konnte durch Titration der freien Säure bewiesen werden; schon bei kleinen pH-Werten werden genau 4 Äquivalente NaOH verbraucht. Durch die negative Ladung wird es daher verständlich, weshalb diese Assoziate trotz ihrer grossen Stabilität im Vergleich zu anderen dimeren Farbstoffionen viel empfindlicher auf Änderungen der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels reagieren. So beträgt der Anteil des Dimeren von H_2PTS bei einer Gesamtkonzentration von 10^{-6} in 30-proz. Äthanol bei 25° weniger als 3%. Die Gleichgewichtskonstante beträgt dementsprechend in diesem Milieu $\sim 10^4$. Errechnet man aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsspektren die Gleichgewichtskonstante in Wasser bei derselben Temperatur, so erhält man einen Wert von 10^9. Somit ist log $(K/K_0) \sim 5$, wobei K die Dimerisierungskonstante in 30-proz. Äthanol, K_0 diejenige in Wasser bedeutet. Der Wert für Thionin beträgt unter den gleichen Bedingungen 1,8[15]).

Ein Vergleich der verschiedenen Dimerisierungskonstanten (s. Tabelle) lässt überdies die interessante Tatsache erkennen, dass Metallkomplexe, von denen bekannt ist, dass sie auch an der sechsten Koordinationsstelle Ligandmolekeln noch verhältnismässig stark zu binden vermögen, relativ unstabile Dimere bilden. So lässt sich annehmen, dass durch Anlagerung einer zweiten Wassermolekel die monomere Form der Komplexe ZnPTS und CoPTS stabilisiert wird (1), woraus sich umgekehrt die unge-

$$(MePTS)_2, 2H_2O + 2\ H_2O \rightleftharpoons 2\ MePTS, 2H_2O \qquad (1)$$

fähre Stabilität der Bindungen zwischen dem komplex gebundenen Metallion und der an der sechsten Koordinationsstelle haftenden Wassermolekel abschätzen lässt. Dass $(CuPTS)_2$ und $(H_2PTS)_2$ ungefähr dieselbe Stabilität besitzen, stimmt mit dieser Annahme überein, denn Kupferkomplexe sind nach Anlagerung von vier Liganden koordinativ praktisch abgesättigt. Gleichzeitig ist diese Tatsache ein Hinweis dafür, dass der Einbau von Metallionen in H_2PTS für die Stabilität der entsprechenden Dimeren von geringer Bedeutung ist, wenn man von der zusätzlichen Koordinationsmöglichkeit des Monomeren absieht.

Man wird nun erwarten, dass die Absorptionsspektren der Monomeren in Wasser, die sich aus den Gleichgewichstkonstanten und den molaren Extinktionskoeffizienten berechnen lassen, mit denjenigen in 50-proz. Äthanol, wie sie in Figur 1 dargestellt sind, ungefähr übereinstimmen. Für die untersuchten Metallkomplexe trifft dies tat-

[14]) Eine Erklärung hierfür ist wohl vor allem in der hohen Symmetrie der Molekeln und in ihrem ausgedehnten π-Elektronensystem zu suchen. Von SHEPPARD & GEDDES[10]) wird auch die Möglichkeit einer Stabilisierung durch Wasserstoffbrückenbildung diskutiert.

[15]) E. RABINOWITCH & L. F. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. *63*, 69 (1941).

sächlich zu. Bei der metallfreien Verbindung hingegen lassen sich starke Unterschiede erkennen. In alkoholischer Lösung besitzt H_2PTS hauptsächlich zwei intensive Banden, die bei den Metallkomplexen in eine einzige zusammenfallen. Diese Aufspaltung lässt sich aus der niedrigeren Symmetrie der Molekel verstehen, welche durch die an zwei gegenüberliegenden Pyrrolstickstoffatomen stehenden H-Atome bewirkt wird. Wie aus Figur 3 ersichtlich ist, zeigt das Absorptionsspektrum des Monomeren in *wässeriger* Lösung diese Aufspaltung nicht mehr; es ist demjenigen der Metallkomplexe sehr ähnlich. Da das Spektrum des Monomeren infolge der Unsicherheit der Konstanten nicht genau bestimmt werden kann, wählten wir in Figur 3 dasjenige einer $2 \cdot 10^{-7}$ M-Lösung bei 58°, welche zwischen 40 und 50% Monomeres enthält. Da das Dimere bei der maximalen Absorption des Monomeren eine verhältnismässig geringe, unspezifische Absorption besitzt, ist dies für die folgenden Überlegungen aber nicht von Bedeutung. Zum Vergleich ist auch das Spektrum des Monomeren in 50-proz. Alkohol bei der gleichen Temperatur eingezeichnet.

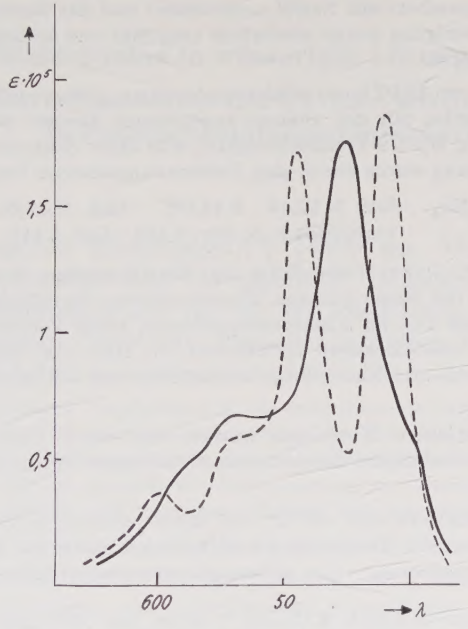


Fig. 3. *Absorptionsspektren von* $H_2PTS_{monomer}$

——— $2 \cdot 10^{-7}$ M in Wasser

– – – – – $5{,}5 \cdot 10^{-6}$ M in 50-proz. Äthanol

Die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren von $H_2PTS_{monomer}$ und $MePTS_{monomer}$ in Wasser deuten wir dahin, dass an der H_2PTS-Molekel eine strukturspezifische Hydratisierung erfolgt, bei welcher die beiden Pyrrolwasserstoffatome in einer Weise beteiligt sind, die die Molekel wieder der vierzähligen Symmetrie der Metallkomplexe näher bringt. Eine Bestätigung dieser Vermutung sehen wir darin, dass die Unterschiede zwischen einer wässerigen und einer alkoholischen Lösung von H_2PTS bei hohen pH-Werten verschwindet; in beiden Fällen tritt dann nur noch *eine* Bande auf.

Infolge der zusätzlichen zentral gelegenen negativen Ladungen ist es verständlich, dass, wie wir fanden, die Partikel $HPTS^-$ auch in Wasser monomer vorliegt.

Über die Dissoziation der N-H-Bindung im H_2PTS werden wir in einer späteren Arbeit berichten.

Experimentelles. – *Phtalocyanin-tetrasulfonat.* LINSTEAD[16]) erhielt durch Erhitzen von o-Cyanobenzamid mit Antimon metallfreies Phtalocyanin. Zur Darstellung von H_2PTS führten wir die gleiche Reaktion mit einem sulfurierten Ausgangsmaterial durch. 5 g 4-Sulfophtalsäure-triammoniumsalz[17]) wurden mit 6 g Harnstoff und 0,2 g fein verteiltem Antimon auf 195–200° erhitzt. Nach etwa 30 Min. begann sich die Schmelze grün zu färben. Nach ca. 2 Std. wurden nochmals 6 g Harnstoff zugegeben und die Temperatur so lange auf 200–210° gehalten, bis die Reaktionsmasse dick und spröde geworden war. Sie wurde fein zerrieben und so lange mit kochendem Wasser extrahiert, bis der Filterrückstand nicht mehr grün, sondern gelbbraun gefärbt war. Die Lösungen wurden auf ein kleines Volumen eingedampft und filtriert. Der Farbstoff liess sich nun mit $BaCl_2$ als Bariumsalz aus der Lösung ausfällen. Dieses wurde abzentrifugiert und mehrmals mit heissem Wasser ausgewaschen. Darauf wurde es in Wasser suspendiert, mit einer ausreichenden Menge eines Kationenaustauschers Dowex-50 versetzt und 1 Std. geschüttelt. Dabei ging der Farbstoff als freie Sulfosäure in Lösung. Diese Lösung wurde nach dem Abtrennen des Ionenaustauschers mit NaOH neutralisiert und das Natriumsalz von H_2PTS mit $NaClO_4$ ausgefällt. Zur Reinigung wurde wiederholt umgefällt und schliesslich das $NaClO_4$ durch Kochen mit Äthanol entfernt.

Da diese Darstellung von H_2PTS nur in kleinen Ansätzen gelingt und sehr geringe Ausbeuten liefert, haben wir 20 Ansätze mit den anfangs angegebenen Mengen gemeinsam aufgearbeitet und erhielten dabei 2,15 g H_2PTS-Tetranatriumsalz, was einer Ausbeute von 2,5% entspricht. Die Reinheit der Verbindung wurde durch eine Verbrennungsanalyse bestätigt.

$C_{32}H_{14}O_{12}N_8S_4Na_4$ Ber. N 12,14 S 13,9% Gef. N 12,00 S 13,79%
Verhältnis S:N Ber. 1,143 Gef. 1,148

Darstellung von MePTS: Zur Darstellung der Metallkomplexe wurden H_2PTS-Lösungen bekannter Konzentration mit einem geringen Überschuss einer Metallsalzlösung versetzt und so lange auf 45° erwärmt, bis sich im Absorptionsspektrum keine Veränderung mehr feststellen liess. Darauf wurden die überschüssigen Metallionen mit Hilfe von Kationenaustauscher entfernt, die Lösung mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und schliesslich auf das gewünschte Volumen verdünnt.

Alle spektrophotometrischen Messungen wurden mit einem UNICAM-Spektrophotometer SP 500 ausgeführt, die Schichtdicke der gemessenen Lösungen betrug je nach Konzentration 0,1, 1 oder 4 cm.

Herrn Prof. H. ERLENMEYER sind wir für sein stetes Interesse an dieser Arbeit, Herrn Dr. B. PRIJS für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts dankbar. Frl. U. MÜLLER danken wir für die sorgfältige Durchführung vieler spektrophotometrischer Messungen.

[16]) G. T. BYRNE, R. P. LINSTEAD & A. R. LOWE, J. chem. Soc. *1934*, 1017.
[17]) A. RÉE, Liebigs Ann. Chem. *233*, 216 (1886).

Phtalocyanine in wässeriger Lösung III.[1])
Säuredissoziation der Pyrrol-NH-Gruppe in Phtalocyanintetrasulfonsäure

In vorausgegangenen Mitteilungen[1])[2]) wurde das Absorptionsspektrum von Phtalocyanintetrasulfonsäure (H_2PTS) untersucht. In alkalischer Lösung (pH > 10) treten starke Veränderungen auf, die wir der Abspaltung eines H^+ aus einer der beiden zentral gelegenen Pyrrol-NH-Gruppen zuschrieben. Diese Reaktion soll nun in der vorliegenden Arbeit genauer untersucht werden.

Bei den strukturanalogen Porphyrinen ist die entsprechende Säuredissoziationsreaktion bisher wenig verfolgt worden, wie aus der zusammenfassenden Darstellung von PHILLIPS[3]) ersichtlich ist. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in dieser Verbindungsklasse die NH-Gruppe schwächer sauer ist als Wasser, was die quantitative Untersuchung in wässeriger Lösung sehr erschwert. Es liegen daher nur spärliche und ungenaue Angaben über die entsprechenden pK-Werte vor.

In der Folge soll zunächst die *Gleichgewichtslage der Säuredissoziation* von H_2PTS studiert werden. Da H_2PTS in wässeriger Lösung zum grossen Teil in dimerer Form vorliegt[1]) und da ausserdem eine gleichzeitige Abspaltung von mehreren Protonen aus Pyrrol-NH-Gruppen – 1–2 Protonen/Mol beim Monomeren, 1–4 beim Dimeren – denkbar ist, ergeben sich für die Stöchiometrie verschiedene Möglichkeiten.

Aus den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon = 2{,}4 \cdot 10^5$ für $HPTS^-$ bei $\lambda = 680$ mμ und $\varepsilon = 9{,}6 \cdot 10^4$ für $(H_2PTS)_2$ bei der gleichen Wellenlänge lässt sich aus der gemessenen Extinktion leicht die $HPTS^-$-Konzentration berechnen. In Fig. 1 (Kurve a) ist der so ermittelte prozentuale Anteil des gebildeten Anions gegen pH aufgetragen. Die erhaltene Kurve zeigt, dass der Reaktionsablauf weder mit einem gewöhnlichen Ein- noch mit einem Zweiprotonenschritt (Fig. 1, b und c) erklärt werden kann.

[1]) 2. Mitt.: I. SCHILLER, K. BERNAUER & S. FALLAB, Experientia *17*, 540 (1961).
[2]) KLAUS BERNAUER & S. FALLAB, Helv. *44*, 1287 (1961).
[3]) J. N. PHILLIPS, Rev. pure appl. Chemistry (Australia) *10*, 35 (1960).

Aus der Tatsache, dass die Absorptionsspektren des Anions in wässeriger Lösung und in 50-proz. Äthanol übereinstimmen (Fig. 2), kann mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, dass das Anion auch in wässeriger Lösung monomer vorliegt, was infolge der zusätzlichen negativen Ladung verständlich ist. Dass die in Fig. 2 eingezeichneten Kurven nicht vollständig zusammenfallen, liegt daran, dass das Gleichgewicht unter den gewählten Versuchsbedingungen nur unvollständig und in wässeriger bzw. äthanolischer Lösung nicht in gleichem Ausmass auf der Seite des Anions liegt, und zwar zu 65% in Wasser und zu 74% in 50-proz. Äthanol.

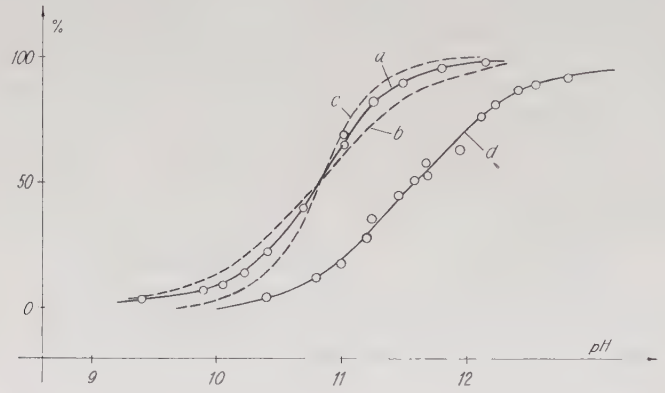


Fig. 1. *Dissoziation von H_2PTS in Wasser* (a) *und 50-proz. Äthanol* (d). (b) und (c): berechnete Kurven für 1- und 2-Protonenabspaltung

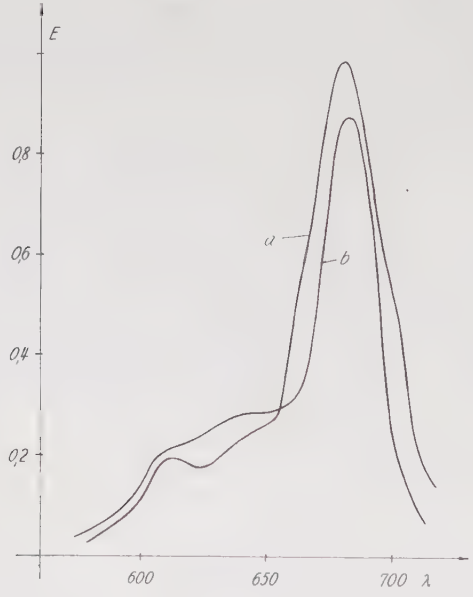


Fig. 2. *Absorptionsspektren von $HPTS^-$ in Wasser* (b) *und in 50-proz. Äthanol* (a)

Unter der Annahme, dass pro H_2PTS-Molekel nur 1 H^+ abgespalten wird, gilt für die Dissoziation die Stöchiometrie der Gleichung (1), unabhängig davon, ob das

Dimerisierungsgleichgewicht (2) der Protonenabspaltung (3) vorgelagert ist, oder ob der Angriff der basischen Partikel am Dimeren erfolgt und dieses erst nachträglich zerfällt, eine Frage, die später diskutiert werden soll.

$$(H_2PTS)_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,HPTS^- + 2\,H_2O \quad (1)$$

$$(H_2PTS)_2 \rightleftharpoons 2\,H_2PTS \quad (2)$$

$$H_2PTS + OH^- \rightleftharpoons HPTS^- + H_2O \quad (3)$$

Unter Berücksichtigung von (2) lässt sich bei Vernachlässigung der Konzentration des Monomeren in der Summe

$$c = 2[(H_2PTS)_2] + [H_2PTS] + [HPTS^-] \quad (3a)$$

die Dissoziationskonstante für das Gleichgewicht (3) wie folgt berechnen (K_D = Dimerisierungskonstante):

$$K_s = \frac{K_w}{[OH^-]}[HPTS^-]\sqrt{\frac{2\,K_D}{c-[HPTS^-]}} \quad (4)$$

Aus (4) ist ersichtlich, dass die Konzentration des $HPTS^-$ in Bereichen geringer Dissoziation (kleiner pH-Wert) der OH^--Konzentration direkt proportional ist, und dass diese Proportionalität dann verschwindet, wenn $[HPTS^-]$ so gross wird, dass dadurch $[H_2PTS]$ merklich verändert wird. Dieses Ergebnis wird bei der Diskussion der Metallkomplexbildung von Bedeutung sein. Der Beziehung (4) ist überdies zu entnehmen, dass die Konzentration von $HPTS^-$ in Abhängigkeit von der OH^--Konzentration im eigentlichen Dissoziationsbereich – $[HPTS^-] \sim [(H_2PTS)_2]$ – weder derjenigen für einen Ein- noch der für einen Zweiprotonenschritt entsprechen kann (Fig. 1). Die Tatsache, dass die nach (4) für den gesamten experimentellen Kurvenverlauf für K_s berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenze konstant sind, ist ein Beweis dafür, dass die stöchiometrischen Verhältnisse durch Gleichung (1) richtig wiedergegeben werden[4]).

Ein weiterer Hinweis für die Gültigkeit von (1) in wässeriger Lösung kann darin erblickt werden, dass die gefundene pH-Abhängigkeit des Dissoziationsgrades dann genau der für die Übertragung eines Protons theoretisch berechneten Relation entspricht, wenn man die Reaktion in 50-proz. Äthanol durchführt (Fig. 1d)[5]).

Wie aus (4) hervorgeht, ist eine exakte Bestimmung von K_s nur dann möglich, wenn der genaue Zahlenwert der Dimerisierungskonstanten bekannt ist. $(H_2PTS)_2$ ist aber bei Zimmertemperatur so stabil, dass eine genaue Bestimmung von K_D auf direktem Weg, d. h. durch Konzentrationsbestimmung des Monomeren bei bekannter Gesamtkonzentration, nicht erfolgen kann. Wohl lässt sich aus dem bei 62° bestimmten K_D-Wert und der Temperaturabhängigkeit des Absorptionsspektrums ein ungefährer Wert für K_D bei Zimmertemperatur abschätzen; die in der vorangegangenen Mitteilung[2]) angegebene Säure-Dissoziationskonstante von H_2PTS wurde auf diese Weise berechnet. Da es aber für die Abklärung des Reaktionsmechanismus unumgänglich war, die thermodynamische Stabilität des Dimeren

[4]) Spektrophotometrische Messungen weisen darauf hin, dass bei sehr hohen pH-Werten (> 12) aus der Partikel $HPTS^-$ unter Bildung von PTS^{2-} noch ein weiteres Proton abgespalten werden kann, doch wurde die Reaktion noch nicht näher untersucht.

[5]) H_2PTS liegt in diesem Lösungsmittel bekanntlich ausschliesslich in monomerer Form vor.

genauer zu kennen, suchten wir nach einer besseren Bestimmungsmöglichkeit. Durch ein indirektes Verfahren, das später ausführlich beschrieben wird, erhielten wir für die Dimerisierungskonstante bei 20° den Wert $K_D = 9{,}3 \cdot 10^7$. Setzt man diesen Wert in (4) ein, so erhält man für die Säuredissoziationskonstante von H_2PTS den Wert

$$pK_s = 9{,}6.$$

H_2PTS weist somit im Vergleich zu den strukturanalogen Porphyrinen eine überraschend hohe Azidität auf, was wohl zur Hauptsache auf den induktiven Effekt der vier Sulfogruppen zurückzuführen ist[6]). Es sei hier auf einen analogen Fall aus der Reihe der Porphyrine hingewiesen: Deuteroporphyrin(IX)-dimethylesterdisulfonsäure besitzt auf Grund der beiden Sulfogruppen von allen in wässeriger Lösung untersuchten Porphyrinen weitaus die geringste Basizität[7]).

Bei der spektrophotometrischen Untersuchung der Säuredissoziation von H_2PTS ergab sich die interessante Tatsache, dass die Reaktion mit einer für Deprotonierungsreaktionen so ausserordentlich geringen Geschwindigkeit abläuft, dass sich diese mit konventionellen Mitteln bequem bestimmen lässt. Wir haben uns daher noch mit der *Kinetik der Dissoziation* von H_2PTS näher befasst. Die Abspaltung eines Protons von stark elektronegativen Atomen wie Stickstoff und Sauerstoff in wässeriger Lösung erfolgt in allen bekannten Fällen ausnahmslos sehr rasch (Halbwertszeit $< 10^{-6}$ s). Das bedeutet, dass die Säuredissoziationsgeschwindigkeit des Liganden bei der kinetischen Untersuchung von Komplexbildungsreaktionen im allgemeinen nicht berücksichtigt werden muss. Wir haben schon in einer früheren Mitteilung[2]) darauf hingewiesen, dass dies hier nicht der Fall ist.

An der beobachteten Umsetzung sind mindestens zwei Reaktionen beteiligt, nämlich der Zerfall des Dimeren (2) und die Abspaltung des Protons (3). Wir zeigen zunächst, dass die Reaktion (3), also die Dissoziation der NH-Bindung, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Frage, ob die Abspaltung dieses Protons von der dimeren oder von der monomeren Partikel erfolgt, kann infolge der hohen Stabilität des Dimeren nicht ohne weiteres beantwortet werden. Einen Hinweis dafür, dass die Deprotonierung bevorzugt an der monomeren Partikel stattfindet, erhielten wir zunächst aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Milieu. Auf Grund elektrostatischer Überlegungen kann erwartet werden, dass die Reaktion zwischen dem vierfach negativ geladenen H_2PTS und dem negativen OH^- bei hoher Ionenstärke rascher abläuft. Tatsächlich beobachtet man eine deutliche Beschleunigung bei Zugabe kleiner Mengen eines Elektrolyten (KCl). Bei höheren Elektrolytkonzentrationen ($> 5 \cdot 10^{-3}$) dagegen wird die Reaktion wieder verlangsamt, was unschwer auf die verstärkte Dimerisierung von H_2PTS in diesem Milieu zurückgeführt werden kann. Aus den gleichen Gründen wäre eine Verlangsamung der Reaktion zu erwarten, wenn die Dielektrizitätskonstante des Reaktionsmilieus herabgesetzt wird. Ein Zusatz von nur 5% Äthanol bewirkt dagegen eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, welche der Konzentrationsänderung des Monomeren in diesem Lösungsmittel entspricht.

Mit Sicherheit aber wird die Langsamkeit der Dissoziation dadurch belegt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in 75-proz. Äthylcellosolve – einem Lösungsmittel,

[6]) A. Byrson, Trans. Farad. Soc. *47*, 528 (1951).
[7]) A. Neuberger & J. J. Scott, Proc. Roy. Soc. (London) *A 213*, 307 (1952).

in welchem praktisch keine Doppelmolekeln vorhanden sind – noch gemessen werden kann. Die Reaktion hat unter diesen Bedingungen bei pH = 9,3 eine Halbwertszeit von ca. 5 s.

Dass nun nach erfolgter Deprotonierung des monomeren H_2PTS dieses aus dem Dimeren in rascher Reaktion nachgeliefert wird, ist durch die Tatsache belegt, dass die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxylionenkonzentration direkt proportional ist (Fig. 3), so dass für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nur die Deprotonierung in Frage kommt.

$$(H_2PTS)_2 \underset{\text{rasch}}{\rightleftharpoons} 2\ H_2PTS \tag{2}$$

$$H_2PTS + OH^- \underset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons} HPTS^- + H_2O \tag{3}$$

In Fig. 3 bedeutet v_0 die Anfangsgeschwindigkeit. Die Bestimmung von v_0 erfolgte durch Berechnung der Konzentrationsänderung von $HPTS^-$ pro Zeiteinheit. Die $HPTS^-$-Konzentration wurde dabei in analoger Weise wie bei der Bestimmung der Dissoziationskonstanten aus spektrophotometrischen Messungen ermittelt. v_0 ist in Mol/l·s angegeben.

Unter den Bedingungen, bei denen die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich ist, liegt das Gleichgewicht (1) nur unvollständig auf der Seite des Anions, solange aber nur die Anfangsgeschwindigkeit v_0 bestimmt werden soll, kann die Geschwindigkeit der rückläufigen Protonierungsreaktion vernachlässigt werden.

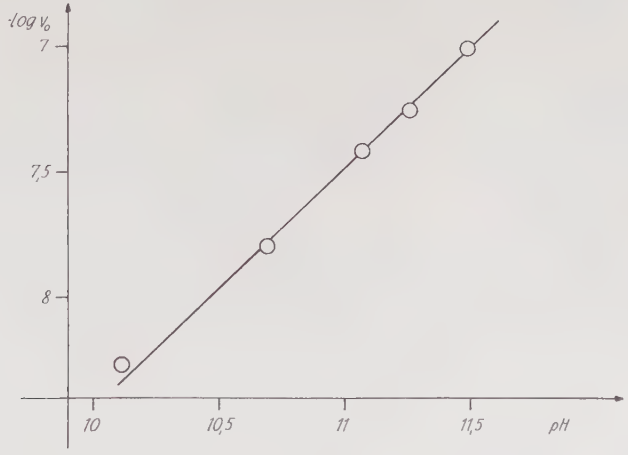


Fig. 3. *Dissoziationsgeschwindigkeit von H_2PTS bei verschiedenen pH-Werten* $[H_2PTS] = 2{,}5 \cdot 10^{-6}$

Auf Grund dieses Mechanismus ergibt sich nun für die Reaktionsgeschwindigkeit

$$v_0 = k\,[OH^-]\sqrt{c/2K_D} \tag{5}$$

In (5) ist die Konzentration des Monomeren wiederum gegenüber der Gesamtkonzentration von H_2PTS vernachlässigt, was für niedere Temperaturen sicher zulässig ist. Für die Geschwindigkeitskonstante ermittelten wir den Wert:

$$k_{20^\circ} = 2{,}3 \cdot 10^2\,l \cdot Mol^{-1} \cdot s^{-1}.$$

Es war naheliegend, nach den Gründen für die Langsamkeit dieser Deprotonierungsreaktion zu fragen. Die verhältnismässig hohe Polarität der NH-Bindung, die im pK-Wert zum Ausdruck kommt, macht es zum vornherein wahrscheinlich, dass die kinetische Verzögerung der Reaktion nicht in einer hohen Aktivierungsenergie begründet sein kann. Diese Annahme ist durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bestätigt worden. Da die Reaktion, wie vorhin gezeigt, an der monomeren Farbstoffmolekel stattfindet, die Konzentration des Monomeren aber ebenfalls von der Temperatur abhängt, muss natürlich die Temperaturabhängigkeit des Dimerisierungsgleichgewichtes berücksichtigt werden.

Wie schon erwähnt, war es nicht möglich, die Lage dieses Gleichgewichtes in wässeriger Lösung mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Nach einer Arbeit von RABINOWITCH & EPSTEIN[8]) ist nun aber die freie Dimerisierungsenergie und damit auch log K_D der reziproken Dielektrizitätskonstanten proportional. Wir bestimmten deshalb die Dimerisierungskonstanten in verschiedenen Wasser/Äthanol-Mischungen und bei verschiedenen Temperaturen. In Fig. 4 sind die erhaltenen Werte gegen 1/D aufgetragen. Dabei wurde berücksichtigt, dass D sowohl von der Temperatur als auch vom Mischungsverhältnis abhängt[9]). Die Bestimmung der Dimerisierungskonstanten erfolgte mit Hilfe der Extinktionskoeffizienten bei $\lambda = 660$ mμ

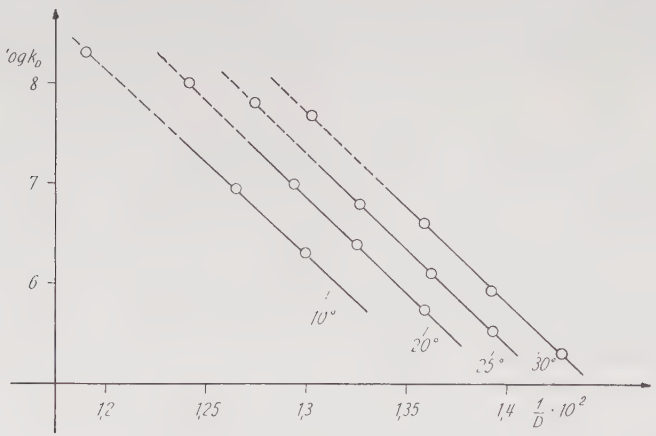


Fig. 4. *Dimerisierungskonstanten von H_2PTS in Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur*

(einer der beiden Hauptabsorptionsbanden des Monomeren) bei Lösungen verschiedener Gesamtkonzentrationen. Den Extinktionskoeffizienten des Dimeren bei dieser Wellenlänge bestimmten wir aus einer wässerigen, denjenigen des Monomeren aus einer 50-proz. äthanolischen Lösung. Dass dies zulässig ist, zeigt die Konstanz der so berechneten Dimerisierungskonstanten innerhalb der einzelnen Verdünnungsreihen. Zur Bestimmung der gesuchten log K_D-Werte wurden die Geraden, auf denen die Messpunkte liegen, bis zu jenem Wert für 1/D verlängert, den Wasser bei den

[8]) E. RABINOWITCH & L. F. EPSTEIN, J. Amer. chem. Soc. *63*, 69 (1941).

[9]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Band 2, 6. Teil, S. 775, Springer-Verlag 1959.

entsprechenden Temperaturen besitzt. Man erhält so die log K_D-Werte der wässerigen Lösung für 10, 20, 25 und 30°. Sie sind in Fig. 4 auf dem gestrichelten Teil der Geraden eingezeichnet. Zur Kontrolle berechneten wir aus der so ermittelten Temperaturabhängigkeit die Dimerisierungskonstante bei 62° zu $7 \cdot 10^6$, was mit dem früher bestimmten Wert ($\sim 10^7$) in befriedigender Weise übereinstimmt. Mit diesen Daten wird es nun möglich, die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung (5) zu bestimmen und daraus die Aktivierungsenergie zu berechnen. Diese Werte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Für die Aktivierungsenergie der Säuredissoziation ergibt sich daraus der Wert $E_A = 4200$ cal, was nach der Kollisionstheorie für eine sterisch und elektrostatisch ungehinderte Reaktion mit einem Frequenzfaktor von 10^{12} eine Geschwindigkeitskonstante k von 10^9 ergeben müsste. Die tatsächlich beobachtete Geschwindigkeitskonstante ist somit mehr als 10^6 mal kleiner.

Tabelle I. *Geschwindigkeitskonstanten k*

t °C	v_0 Mol/l s*)	log K_D	K_D	k l/Mol s
14	$5{,}45 \cdot 10^{-8}$	8,17	$1{,}48 \cdot 10^8$	$2{,}04 \cdot 10^2$
17	$6{,}6 \cdot 10^{-8}$	8,07	$1{,}17 \cdot 10^8$	$2{,}19 \cdot 10^2$
20	$7{,}75 \cdot 10^{-8}$	7,97	$9{,}3 \cdot 10^7$	$2{,}29 \cdot 10^2$
23	$9{,}3 \cdot 10^{-8}$	7,88	$7{,}6 \cdot 10^7$	$2{,}48 \cdot 10^2$
26	$11{,}3 \cdot 10^{-8}$	7,79	$6{,}2 \cdot 10^7$	$2{,}72 \cdot 10^2$

*) Die v_0-Werte bedeuten die Anfangsgeschwindigkeiten und gelten für eine OH^--Aktivität von $1{,}9 \cdot 10^{-3}$ und eine H_2PTS-Konzentration von $5{,}9 \cdot 10^{-6}$.

Aus diesen Überlegungen geht hervor, dass die kinetische Verzögerung der Reaktion zum überwiegenden Teil in den für einen Angriff der basischen Partikel ausserordentlich ungünstigen sterischen Verhältnissen und in der hohen Ladung der reagierenden Partikel begründet ist.

Abschliessend sei darauf hingewiesen, dass bei der Dissoziation vieler Säuren in wässeriger Lösung eine direkte Beziehung zwischen der Dissoziationsenergie ΔH und log K besteht[10]). Nimmt man nun an, dass die Aktivierungsenergie der zur Dissoziation von H_2PTS rückläufigen Protonierungsreaktion von $HPTS^-$ so klein ist, dass sie vernachlässigt werden kann, so wird die berechnete Aktivierungsenergie der Dissoziation $E_A = 4200$ cal gleich der Dissoziationsenergie ΔH der Reaktion[11]). Aus diesem Wert für ΔH lässt sich der zu erwartende pK-Wert mit 9,1 berechnen, in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert (9,6).

Experimentelles. – Darstellung und Reinigung von H_2PTS wurden bereits beschrieben[1]). Für alle übrigen Reagenzien verwendeten wir analysenreine Präparate der Firma MERCK. Die Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration erfolgte durch potentiometrische Messung der Wasserstoffionenaktivität mit Hilfe einer kombinierten Messkette (METROHM UX).

Die spektrophotometrischen Messungen wurden teils auf einem Spektrophotometer UNICAM 500 S P, teils auf einem BECKMAN DB durchgeführt.

Unseren besten Dank möchten wir Herrn Prof. H. ERLENMEYER für sein Interesse an dieser Arbeit aussprechen. Herrn Dr. B. PRIJS danken wir für die Durchsicht des Manuskriptes.

[10]) E. A. MOELLWYN-HUGHES, The Kinetics of Reactions in Solution, 2. ed. Oxford 1947, p. 191 ff.
[11]) E. A. MOELLWYN-HUGHES[10]), p. 165 ff.

Curriculum vitae

Ich, KLAUS WALTER BERNAUER, wurde am 5. August 1934 als Sohn des Kaufmanns Gustav A. Bernauer und seiner Ehefrau Franziska Rosa, geborene Berton, in Zürich geboren. Meine Jugendzeit verbrachte ich in Erlenbach am Zürichsee, wo ich auch während $5^1/_2$ Jahren die Elementarschule besuchte. Im Herbst 1946 trat ich in das humanistische Gymnasium in Stans (NW) ein, wo ich im Sommer 1954 die Eidgenössische Maturitätsprüfung vom Typus A ablegte.

Das Studium der Chemie begann ich im Wintersemester 1954 an der Universität Basel und legte im Sommer 1956 das anorganische, im Frühjahr 1958 das organische Vorexamen ab. Die vorliegende Dissertation begann ich anschliessend unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. S. Fallab. Auf Beginn des Sommersemesters 1958 übernahm ich die Aufgaben eines Unterrichtsassistenten im qualitativ-analytischen Praktikum. Im gleichen Jahr habe ich mich mit Fräulein Doris Bachin verheiratet. Im Frühjahr 1961 wurde mir nach dem Austritt von Herrn Dr. H. Kühne die Leitung des bereits erwähnten Praktikums übertragen, und im Juni des gleichen Jahres wurde ich als wissenschaftlicher Assistent am Institut für anorganische Chemie angestellt.

Meinen aufrichtigen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer und Herrn Prof. Dr. S. Fallab für ihr ununterbrochenes Wohlwollen und ihre wertvolle Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit aussprechen. Ein spezieller Dank gilt auch Herrn Dr. B. Prijs für die sorgfältige Korrektur des vorliegenden Manuskriptes.

Den Herren Professoren und Dozenten H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, T. Reichstein, M. Brenner, C. Tamm, H. Dahn, W. Kuhn, P. Huber, K. Buchner, E. Miescher, E. Wenk, P. Bearth, R. Wizinger, M. Monnier und W. Muschg, deren Vorlesungen und Praktika ich im Laufe meiner Studien besuchte, sage ich an dieser Stelle meinen Dank.